

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008735622 **Image available**
WPI Acc No: 1991-239638/ 199133
XRAM Acc No: C91-104136
XRPX Acc No: N91-182753

**Polythiophene dispersion contg. polyanion - used as antistatic for
plastics moulding and photographic material giving transparent coating**

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: JONAS F; KRAFFT W

Number of Countries: 006 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 440957	A	19910814	EP 90124841	A	19901220	199133 B
DE 4100202	A	19910814	DE 4100202	A	19910105	199134
EP 440957	A3	19930310	EP 90124841	A	19901220	199349
US 5300575	A	19940405	US 91647093	A	19910129	199413
			US 92989731	A	19921210	
JP 7090060	A	19950404	JP 9136531	A	19910207	199522
EP 440957	B1	19960327	EP 90124841	A	19901220	199617
DE 59010247	G	19960502	DE 510247	A	19901220	199623
			EP 90124841	A	19901220	
JP 2636968	B2	19970806	JP 9136531	A	19910207	199736

Priority Applications (No Type Date): DE 4003720 A 19900208; DE 4100202 A 19910105

Cited Patents: NoSR.Pub; 1.Jnl.Ref; EP 253594; EP 339340; EP 229992

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 440957	A		B		
-----------	---	--	---	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

US 5300575	A		10 B		Cont of application US 91647093
------------	---	--	------	--	---------------------------------

JP 7090060	A		13 B		
------------	---	--	------	--	--

EP 440957	B1	G	18 B		
-----------	----	---	------	--	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 59010247	G		B		Based on patent EP 440957
-------------	---	--	---	--	---------------------------

JP 2636968	B2		12 B		Previous Publ. patent JP 7090060
------------	----	--	------	--	----------------------------------

DE 4100202	A		B		
------------	---	--	---	--	--

EP 440957	A3		B		
-----------	----	--	---	--	--

Abstract (Basic): EP 440957 A

Dispersions of (new) polythiophenes are claimed. These contain structural units of formula (I); R1 and R2 independently = H or 1-4 C alkyl or R1 + R2 = (substd.) 1-4 C alkylene; in the presence of polyanions (II).

USE/ADVANTAGE - The dispersions are claimed for antistatic finishing of plastics mouldings and photographic materials. Polymerisation in the presence of polyacids results in a high rate of polymerisation and gives formulations which are stable in water and have the required processing properties. Transparent antistatic coatings can be produced, regardless of the atmos. humidity. (17pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: POLY; THIOPHENE; DISPERSE; CONTAIN; POLYANION; ANTISTATIC; PLASTICS; MOULD; PHOTOGRAPH; MATERIAL; TRANSPARENT; COATING

Derwent Class: A26; A60; A89; G06; P42; P83

International Patent Class (Main): C08G-061/12; C08L-037/00; C08L-065/00

International Patent Class (Additional): B05D-005/12; C08G-075/00;

C08J-007/00; C08K-003/16; C08L-025/18; C09D-005/24; C09D-181/00;

C09K-003/16; C25D-017/10; G03C-001/89; H05F-001/02

File Segment: CPI; EngPI

?



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 440 957 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90124841.9**

51 Int. Cl.⁵: **C08G 61/12, C08L 65/00,
C08J 7/00, G03C 1/89**

22 Anmeldetag: **20.12.90**

30 Priorität: **08.02.90 DE 4003720**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.08.91 Patentblatt 91/33

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

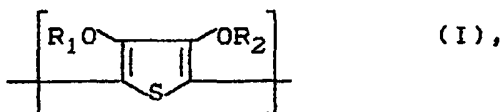
71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Jonas, Friedrich, Dr.**
Krugenofen 15
W-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Krafft, Werner, Dr.**
Nauener Strasse 29
W-5090 Leverkusen 1(DE)

54 **Neue Polythiophen-Dispersionen, ihre Herstellung und ihre Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft Dispersionen von Polythiophenen, die aus Struktureinheiten der Formel



aufgebaut sind, in der

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylrest bilden.

in Gegenwart von Polyanionen, die Herstellung dieser Dispersionen und ihre Verwendung zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen.

EP 0 440 957 A2

PHEN-DISPERSIONEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

ft neue Polythiophen-Dispersionen, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur
g von Kunststoff-Formteilen.

und deren Verwendung zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen und
elektronischen Geräten und Kondensatoren sind bekannt (siehe z.B. die EP-A 253
339 340 und 340 512).

594 sind in 3,4-Stellung durch bestimmte Gruppen substituierte Polythiophene
plekularen Säuren (nachfolgend als Monosäuren bezeichnet) und hochmolekularen
Polysäuren bezeichnet) beschrieben. Die Polymere bilden, unabhängig davon, ob
Mono- oder Polysäuren vorliegen, in Wasser und zum Teil auch in aprotischen
teilen unlösliche Pulver oder Filme. Solche unlöslichen Pulver und Filme kommen für
stung von Kunststoff-Formteilen nicht in Betracht.

ist sind in aprotischen organischen Lösungsmitteln lösliche, von in 3,4-Stellung durch
stituierten Polythiophenen mit Monosäuren und in der EP-A 328 981 die Verwen-
n elektrisch leitenden Beschichtungsmassen beschrieben. Die Gemische werden
r Verfahren, nämlich durch elektrochemische Oxidation der entsprechenden mono-
genwart von Leitsalzen, hergestellt. Zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-
Polythiophen-Salze in Form ihrer Lösungen in organischen aprotischen Lösungs-
aufgebracht.

40 sind Gemische von in 3,4-Stellung durch bestimmte Gruppen substituierten
nosäuren und in der EP-A 340 512 deren Verwendung als Feststoffelektrolyte in
ben. Zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen werden die in der EP-
en Polythiophene unmittelbar auf den Formteilen durch chemische Oxidation der
en-Derivate in situ erzeugt. Je nach verwendetem Oxidationsmittel können Oxida-
res Thiophen aus getrennten Lösungen nacheinander oder aber aus einer Lösung
teile aufgebracht werden.

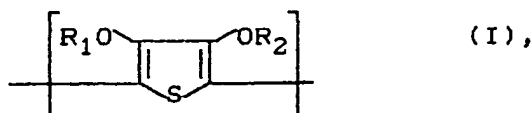
en Polythiophene weisen zwar gute elektrische Eigenschaften auf und verleihen
Kunststoff-Formteile aufbringen lassen, diesen Kunststoff-Formteilen gute antistati-
er sie entsprechen trotzdem nicht den technischen Anforderungen, weil die Praxis
statikaurüstungen aus wäßrigem Medium anstrebt und außerdem verlangt wird, daß
stungen lange Standzeiten und gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen, d.h. sich
indigkeiten aufbringen lassen und nach dem Aufbringen innerhalb möglichst kurzer
statische Beschichtung liefern.

g wurde gefunden, daß die den in der EP-A 340 512 beschriebenen Polythiophenen
phene in Gegenwart von Polysäuren nicht nur mit hoher Geschwindigkeit polymeri-
n in Wasser beständige Zubereitungen mit den gewünschten guten Verarbeitungs-
werden, und daß man mit Hilfe dieser Zubereitungen transparente, von der
gige antistatische Überzüge auf Kunststoff-Formteilen erzeugen kann.

r diese Zubereitungen kommen neben Wasser auch andere protische Lösungsmit-
ere Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol sowie Mischungen von Wasser
nd anderen mit Wasser mischbaren organischen Lösungen wie Aceton in Betracht.
endurchmesser der Dispersionspartikel kann bis 10 µm reichen; vorzugsweise
ganz besonders bevorzugt bis 1 µm.

größere Teilchendurchmesser, so kommt auf den Kunststoffoberflächen zum
ch die Ladungen der Partikel noch ein Abstandshaltereffekt, insbesondere bei
h hinzu.

daher Dispersionen von Polythiophenen, die aus Struktureinheiten der Formel



R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest, vorzugsweise in n g gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest, einen Propylen-1,3-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bilden,

in Gegenwart von Polyanionen.

Für R_1 und R_2 seien als C_1 - C_4 -Alkylgruppen vor allem die Methyl- und Ethylgruppe genannt.

Als Vertreter der gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylreste, die R_1 und R_2 zusammen bilden können, seien vorzugsweise die Alkyl-1,2-Reste genannt, die sich von den 1,2-Dibromalkanen ableiten, wie sie beim Bromieren von α -Olefinen, wie Ethen, Propen-1, Hexen-1, Octen-1, Decen-1, Dodecen-1 und Styrol erhältlich sind; außerdem seien genannt der Cyclohexylen-1,2-, Butylen-2,3-, 2,3-Dimethylbutylen-2,3- und Pentylen-2,3-Rest.

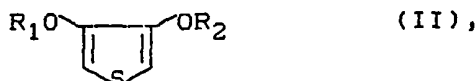
Bevorzugte Reste für R_1 und R_2 sind der Methylen-, Ethylen-1,2- und Propylen-1,3-Rest, besonders bevorzugt ist der Ethylen-1,2-Rest.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

Anstelle der für die Bildung der erfindungsgemäßen Dispersionen aus Polythiophenen und Polyanionen erforderlichen freien Polysäuren, kann man auch Gemische aus Alkalisalzen der Polysäuren und entsprechenden Mengen an Monosäuren einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Polythiophen-Dispersionen in Gegenwart von Polyanionen werden durch oxidative Polymerisation von 3,4-Dialkoxythiophenen der Formel



in der

R_1 und R_2 die unter Formel (I) angegebene Bedeutung haben, mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff oder Luft in Gegenwart der Polysäuren, bevorzugt in wässrigem Medium, bei Temperaturen von 0 bis 100 °C erhalten. Durch die oxidative Polymerisation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind.

Zur Polymerisation werden die Thiophene der Formel (II), Polysäure und Oxidationsmittel in einem organischen Lösungsmittel oder - vorzugsweise - in Wasser gelöst und die Lösung solange bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wird in die Thiophene, Polysäure und gegebenenfalls katalytische Mengen an Metallsalzen enthaltende Lösung solange Luft oder Sauerstoff eingeleitet bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

In Abhängigkeit von Ansatzgröße, Polymerisationstemperatur und Oxidationsmittel kann die Polymerisationszeit zwischen wenigen Minuten und bis zu 30 Stunden betragen. Im allgemeinen liegt die Zeit zwischen 30 Minuten und 10 Stunden. Die Stabilität der Dispersionen läßt sich durch während oder nach der Polymerisation zugefügte Dispergatoren wie Dodecylsulfonat verbessern.

Die nach der Polymerisation vorliegenden Zubereitungen können unmittelbar zur Antistatikausrüstung der Kunststoff-Formteile verwendet, d.h. unmittelbar auf diese Formteile nach bekannten Verfahren, z.B. durch Tränken, Besprühen, Tiefdruck, Räkeln, Streichen usw. aufgebracht werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, z.B. des Wassers, liegt unmittelbar die von dem Polythiophen auf dem behandelten Formteil gebildete, von der Luftfeuchtigkeit unabhängige antistatische Schicht vor.

Als Oxidationsmittel können die für die oxidative Polymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden; diese sind beispielsweise in J. Am. Chem. Soc. 85, 454 (1963) beschrieben. Bevorzugt

sind aus praktischen Gründen preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z.B. Eisen-III-Salze wie FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und die Eisen-III-Salze organischer Säuren und organische Reste aufweisender anorganischer Säuren, ferner H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Alkali- und Ammoniumpersulfat, Alkaliperborat, Kaliumpermanganat und Kupfersalze, wie Kupfertetrafluoroborat. Außerdem wurde gefunden, daß sich Luft und Sauerstoff, gegebenenfalls in Gegenwart katalytischer Mengen Metallionen, wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Molybdän- und Vanadiumionen, mit Vorteil als Oxidationsmittel verwenden lassen.

Die Verwendung der Persulfate und der Eisen-III-salze organischer Säuren und der organische Reste aufweisenden anorganischen Säuren hat den großen anwendungstechnischen Vorteil, daß sie nicht korrosiv wirken.

Als Eisen-III-Salze organische Reste aufweisender anorganischer Säuren seien beispielsweise die Eisen-III-Salze der Schwefelsäurehalbester von C_1 - C_{20} -Alkanolen, z.B. das Fe-III-Salz des Laurylsulfates genannt.

Als Eisen-III-Salze organischer Säuren seien beispielsweise genannt: die Fe-III-Salze von C_1 - C_{20} -Alkylsulfonsäuren, wie der Methan- und der Dodecansulfonsäure; aliphatischen C_1 - C_{20} -Carbonsäuren wie der 2-Ethylhexylcarbonsäure; aliphatischen Perfluorcarbonsäuren, wie der Trifluoressigsäure und der Perfluoroctansäure; aliphatischen Dicarbonsäuren, wie der Oxalsäure und vor allem von aromatischen, gegebenenfalls durch C_1 - C_{20} -Alkylgruppen substituierten Sulfonsäuren wie der Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Es können auch Gemische dieser vorgenannten Fe-III-Salze organischer Säuren eingesetzt werden.

Für die oxidative Polymerisation der Thiophene der Formel II werden theoretisch je Mol Thiophen 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt (siehe z.B. J. Polym. Sc. Part A Polymer Chemistry Vol. 26, S. 1287 (1988)).

Praktisch wird das Oxydationsmittel jedoch in einem gewissen Überschuß, z.B. einem Überschuß von 0,1 bis 2 Äquivalenten je Mol Thiophen angewendet.

Bei Verwendung schwach saurer Polysäuren, wie der Polyacrylsäuren, kann es vorteilhaft sein, diesen Polysäuren zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit starke Monosäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder aromatische Sulfonsäuren zuzusetzen.

Bei der oxidativen Polymerisation werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Polysäuren in einer solchen Menge eingesetzt, daß auf 1 Mol Thiophen der Formel (II) 0,25 bis 10, vorzugsweise 0,8 bis 8, Säuregruppen der Polysäure entfallen.

Für die oxidative Polymerisation werden die Thiophene der Formel (II) und die Polysäuren in einer solchen Menge Lösungsmittel gelöst, so daß stabile Polythiophen-Dispersionen erhalten werden, deren Feststoffgehalt zwischen 0,5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, beträgt.

Zur Erzielung besser haftender und kratzfester Beschichtungen können den Polythiophen-Salz-Zubereitungen auch noch wasserlösliche, bzw. in Wasser suspendierbare polymere Bindemittel, z.B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat-Dispersionen zugesetzt werden.

Bei säureempfindlichen Kunststoff-Formteilen und zur Schonung der zum Aufbringen verwendeten Geräte kann es vorteilhaft sein, in den erfindungsgemäßen Polythiophen-Salz-Zubereitungen vor dem Aufbringen auf die Kunststoff-Formteile überschüssige freie Säuregruppen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, Ammoniak oder Aminen zu neutralisieren.

Die Dicke der Schichten, in denen die erfindungsgemäßen Polythiophen-Dispersionen auf die antistatisch auszurüstenden Kunststoff-Formteile aufgebracht werden, beträgt nach dem Trocknen in Abhängigkeit von der gewünschten Leitfähigkeit des Formkörpers und der gewünschten Transparenz der Beschichtung 0,001 bis 100 μm .

Das Entfernen der Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Lösungen kann durch einfaches Abdampfen bei Raumtemperatur erfolgen. Zur Erzielung höherer Verarbeitungsgeschwindigkeiten ist es jedoch vorteilhafter, die Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen von 20 bis zu 150°C, bevorzugt 40 bis zu 100°C, zu entfernen.

Die Herstellung der Polythiophendispersionen kann in Gegenwart von Polymerlatices bzw. Polymerdispersionen erfolgen, die saure Gruppen (Salze) wie $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ aufweisen. Der Gehalt an sauren Gruppen liegt vorzugsweise über 2 Gew.-%, um eine ausreichende Stabilität der Dispersion zu gewährleisten. Die Teilchengrößen der Dispersionen liegen im Bereich von 10 nm bis 1 μm , vorzugsweise im Bereich von 40 bis 400 nm.

Polymere die für diesen Zweck geeignet sind werden beispielsweise in DE-A 25 41 230, DE-A 25 41 274, DE-A 28 35 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113 beschrieben.

Die Polymerdispersionen bzw. Latices können aus linearen, verzweigten oder vernetzten Polymeren bestehen. Die vernetzten Polymerlatices mit hohem Gehalt an sauren Gruppen sind in Wasser quellbar und werden als Mikrogele bezeichnet. Derartige Mikrogele werden beispielsweise in US 4 301 240, US 4 677

050 und US 4 147 550 b schrieb n.

Als Substrate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren antistatisch bzw. elektrisch-leitfähig ausgerüstet werden, seien vor allem Formkörper aus organischen Kunststoffen, insbesondere Folien aus Polycarbonaten, Polyamiden, Polyethylenen, Polypropylenen, Polyvinylchlorid, Polyestern, Celluloseacetat und
5 Cellulose genannt, aber auch anorganische Werkstoffe, z.B. Glas oder keramische Werkstoffe aus Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren antistatisch ausrüstbar.

Die erfindungsgemäßen Polythiophendispersionen können auch zur antistatischen Ausrüstung von heißsiegelfähigen Folien, wie sie in DE-A 38 38 652 beschrieben sind, eingesetzt werden.

Wegen ihrer Transparenz eignen sich die erfindungsgemäß erhältlichen Beschichtungen insbesondere
10 zur antistatischen Ausrüstung von fotografischen Materialien, insbesondere Filmen, z.B. Schwarz-Weiß-, Colornegativ- und Umkehrfilmen, vorzugsweise in Form einer Rückseitenschicht, das heißt, in einer Schicht, die auf der den Silberhalogenidemulsionsschichten abgewandten Seite des Schichtträgers aufgebracht wird,

Die Polythiophendispersion wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,3 g/m², vorzugsweise 0,02 bis 0,2 g/m² aufgetragen.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Material, das eine Antistatikschiicht mit einer erfindungsgemäßen Polythiophendispersion aufweist.

Beispiel 1

20 In eine Lösung aus 2,0 g (11 mmol SO₃H-Gruppen) Polystyrolsulfonsäure (MG 4000), 0,5 g 3,4-Ethylendioxythiophen (3,5 mmol) und 0,05 g Eisen-III-sulfat (0,2 mmol) in 20 ml Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur Luft eingeleitet; in dieser Zeit färbt sich die Reaktionsmischung hellblau,

Anschließend wird die Zubereitung mit einem Handcoater (Naßfilmdicke 25 µm entsprechend einer Trockenfilmdicke von etwa 2,5 µm) auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt. Die beschichtete Folie wird bis
25 zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend bei 0 % rel. Feuchte 24 Stunden gelagert.

Es wird eine transparente, hellblau gefärbte Folie erhalten; Oberflächenwiderstand (R_{OB}) der Folie: 10⁷ Ω (bei 0 % rel. Feuchte).

Wird die Folie in gleicher Weise mit einer auf ein Drittel verdünnten Zubereitung beschichtet (Trockenfilmdicke der Beschichtung: etwa 1 µm), so wird eine transparente, schwach hellblau gefärbte Folie
30 erhalten; Oberflächenwiderstand (R_{OB}) der Folie: 10⁸ Ω (bei 0 % rel. Feuchte).

Wird die Polycarbonatfolie mit der Polythiophen-Zubereitung beschichtet, deren pH-Wert mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf 8 eingestellt worden war (Trockenfilmdicke: etwa 1,5 µm), so wird ebenfalls eine transparente, hellblau gefärbte Folie erhalten; Oberflächenwiderstand (R_{OB}) der Folie: 3 x 10⁷ Ω (bei 0 % rel. Feuchte).

35 Wird die Folie mit einer 10 gew.-%igen Lösung von Polystyrolsulfonsäurenatriumsalz (handelsübliches Antistatikum) beschichtet (Trockenfilmdicke: etwa 2,5 µm), so beträgt der Oberflächenwiderstand (R_{OB}) der Folie > 10⁸ Ω (bei 0 % rel. Feuchte).

Beispiel 2

40 Die Lösung von 2,7 g (0,01 Mol) Kaliumperoxidisulfat in 50 ml Wasser wird unter Rühren mit 1,8 g (0,01 Mol SO₃H) Polystyrolsulfonsäure (MG 4000) und 1,4 g (0,01 Mol) 3,4-Ethylendioxy-thiophen versetzt und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Zubereitung mit 300 ml Wasser verdünnt und auf eine Cellulosetriacetatfolie aufgerakelt. Die beschichtete Folie wird bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend 24 Stunden bei 0 % rel. Feuchte gelagert.
45

Trockenfilmdicke der Beschichtung: etwa 0,5 µm; es wird eine fast farblose transparente Folie erhalten; Oberflächenwiderstand (R_{OB}) der Folie: 2 x 10⁷ Ω.

Beispiel 3

50 In die Lösung aus 10 g (54 mmol SO₃H) Polystyrolsulfonsäure (MG 4000), 0,25 g (1 mmol) Fe-III-Sulfat und 2,5 g (0,18 mmol) 3,4-Ethylendioxy-thiophen in 100 ml Wasser wird unter Rühren bei 60 °C 8 Stunden Luft eingeleitet.

Mit der so erhaltenen hellblauen Zubereitung wird eine Polycarbonatfolie beschichtet; die Folie wird bei
55 70 °C vom Lösungsmittel befreit (Trockenfilmdicke: etwa 2,5 µm). Die Folie wird 24 Stunden bei 0 % rel. Feuchte gelagert. Es wird eine transparente, schwach hellblau gefärbte Folie erhalten; Oberflächenwiderstand (R_{OB}) der Folie: 2 x 10⁶ Ω.

Wird die Polycarbonatfolie mit der mit Wasser auf ein Drittel verdünnten hellblauen Zubereitung

beschichtet, so weist die erhaltene farblose transparente Folie einen Oberflächenwiderstand (R_{OB}) von $8 \times 10^6 \Omega$ auf.

Beispiel 4

5

Eine gemäß Beispiel 3 hergestellte Polythiophen-Zubereitung wird mit einem 1:1-Methanol-Wasser-Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 0,8 Gew.-% verdünnt. Diese Zubereitung wird auf einer Gießmaschine mittels einer üblichen Anspülwalze auf eine mit einer handelsüblichen Haftschrift versehene Polyesterfilmmunterlage aufgetragen. Der beschichtete Film wird bei 70°C getrocknet; der Feststoffauftrag auf dem Film beträgt nach dem Trocknen 150 mg/m^2 .

Die fast farblose, transparente Antistatikschrift weist bei 0 % relativer Feuchtigkeit einen Oberflächenwiderstand (R_{OB}) von $3 \times 10^6 \Omega$ auf.

Eine gleichwertige Antistatikbeschichtung wird bei gleichem Auftrag auch auf einer mit einer handelsüblichen Haftschrift versehene Triacetatfilmmunterlage erhalten.

15

Beispiel 5

In die Lösung von 6 g (30 mmol SO_3H) Polystyrolsulfonsäure (MG 4000), 0,15 g (0,6 mmol) Eisen-III-sulfat und 1,0 g (7 mmol) 3,4-Ethylendioxythiophen in 100 ml Wasser wird bei 80°C 6 Stunden lang Luft eingeleitet.

Die Polymerisationsmischung wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit einem 1:1-Methanol-Wasser-Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 4 Gew.-% verdünnt.

Diese Zubereitung wird wie in Beispiel 4 beschrieben auf eine mit einer handelsüblichen Haftschrift versehene Polyethylenterephthalat-Folie aufgebracht. Der Feststoffauftrag beträgt nach dem Trocknen bei 70°C etwa 60 mg/m^2 . Die fast farblose, transparente Antistatikbeschichtung weist bei 0 % relativer Feuchtigkeit einen Oberflächenwiderstand $5 \times 10^8 \Omega$ auf.

Beispiel 6

In die Lösung von 5 g (26 mmol SO_3H) Polystyrolsulfonsäure (MG 4000) und 0,6 g (4 mmol) 3,4-Ethylendioxythiophen in 50 ml Wasser wird bei 50°C 24 Stunden lang Luft eingeleitet. Die so erhaltene Polymerisationsmischung wird mit einem Handcoater auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt (Naßfilmdicke: $25 \mu\text{m}$ entsprechend einer Trockenfilmdicke von etwa $2,5 \mu\text{m}$). Die beschichtete Folie wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Oberflächenwiderstand der Folie beträgt bei 0 % relativer Feuchtigkeit $10^9 \Omega$.

Beispiel 7

In die Lösung von 5,5 g (26 mmol SO_3Na) Polystyrolsulfonsäure-(MG 4000) - Na^+ -Salz, 3,0 g (17 mmol) p-Toluolsulfonsäure, 2,5 g (17 mmol) 3,4-Ethylendioxythiophen und 0,25 g (1 mmol) Eisen-III-sulfat in 100 ml Wasser wird 16 Stunden bei 40 bis 50°C unter Rühren Luft eingeleitet.

Die erhaltene Polythiophen-Zubereitung wird anschließend mit 200 ml Wasser und 100 ml Methanol verdünnt und auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt.

Die Beschichtung weist nach dem Trocknen (Trockenfilmdicke etwa $0,7 \mu\text{m}$) einen Oberflächenwiderstand (R_{OB}) von $7 \times 10^7 \Omega$ auf.

Beispiel 8

Die gemäß Beispiel 7 bereitete Polythiophen-Zubereitung wird mit 400 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe von 5,0 g Polyvinylalkohol solange gerührt, bis eine homogene Zubereitung entstanden ist.

Die Zubereitung wird auf eine Polycarbonatfolie aufgerakelt. Nach dem Trocknen (Trockenfilmdicke etwa $0,7 \mu\text{m}$) weist die Antistatikbeschichtung einen Oberflächenwiderstand (R_{OB}) von $1,5 \times 10^8 \Omega$ (bei 0 % relativer Feuchtigkeit) auf.

Beispiel 9

Auf eine vorderseitig mit einer Haftschrift versehenen transparenten Triacetat-Unterlage von $125 \mu\text{m}$ Stärke wird auf die Vorderseite ein lichtempfindlicher Mehrschichtaufbau der nachstehenden Zusammen-

setzung gegossen.

Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m²; der Silberhalogenid-Auftrag entspricht der äquivalenten Menge AgNO₃; alle Silberhalogenid-Emulsionen sind mit 0,1 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetra-azainden pro 100 g AgNO₃ stabilisiert.

5

Schichtaufbau: (Vorderseite)

1. Schicht: (Antihaloschicht)

10	0,2 g	schwarzes Kolloidales Silber
	1,2 g	Gelatine
	0,1 g	UV-Absorber UV 1
	0,2 g	UV-Absorber UV 2
	0,02 g	Trikresylphosphat
15	0,03 g	Dibutylphthalat

2. Schicht: (Mikrat-Zwischenschicht)

	0,25 g	AgNO ₃ einer Mikrat-Ag (Br,J)-Emulsion: mittlerer Korn- ϕ = 0,07 μ m, 0,5 Mol-% Iodid
20	1,0 g	Gelatine
	0,05 g	farbiger Kuppler RM 1
	0,10 g	Trikresylphosphat

3. Schicht: (niedrig empfindlich rotsensibilisierte Schicht)

25	2,2 g	AgNO ₃ , 4 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 μ m, rotsensibilisiert
	2,0 g	Gelatine
	0,6 g	farbloser Blaugrünkuppler C 1
		emulgiert in 0,5 g Trikresylphosphat (TKP)
30	50 mg	farbiger Blaugrünkuppler RM 1 und
	30 mg	DIR-Kuppler DIR 1 emulgiert in 20 mg TKP.

4. Schicht: (hochempfindliche rotsensibilisierte Schicht)

35	2,8 g	AgNO ₃ , 8,5 Mol-% Iodid mittlerer Korndurchmesser 0,8 μ m, rotsensibilisiert
	1,8 g	Gelatine
	0,15 g	farbloser Blaugrünkuppler C 2
		emulgiert mit 0,15 g Dibutylphthalat (DBP).

3. Schicht: (Trennschicht)

	0,7 g	Gelatine
	0,2 g	2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,15 g DBP

6. Schicht: (niedrigempfindliche grünsensibilisierte Schicht)

	1,8 g	AgNO ₃ einer spektral grünsensibilisierten Ag(Br,I)-Emulsion mit 4,5 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 0,4 μ m, grünsensibilisiert,
	1,6 g	Gelatine
50	0,6 g	Purpurkuppler M 1
	50 mg	Maskenkuppler YM 1
		emulgiert mit 50 mg TKP,
	30 mg	DIR-Kuppler DIR 2
		emulgiert in 20 mg DBP
55	30 mg	DIR-Kuppler DIR 3
		emulgiert in 60 mg TKP

7. Schicht: (hoch empfindlich grünsensibilisierte Schicht)

- 2,2 g AgNO₃, mit 7 Mol-% Iodid und einem mittleren Korndurchmesser von 0,7 µm, grünsensibilisiert,
 1,4 g Gelatine
 0,15 g Purpurkuppler M 2
 5 emulgiert mit 0,45 g TKP,
 30 mg Maskenkuppler gemäß 6. Schicht emulgiert mit 30 mg TKP

8. Schicht: (Trennschicht)

- 10 0,5 g Gelatine
 0,1 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,08 g DBP

9. Schicht: (Gelbfilterschicht)

- 15 0,2 g Ag (gelbes kolloidales Silbersol)
 0,9 g Gelatine
 0,2 g 2,5-Diisooctylhydrochinon emulgiert mit 0,16 g DBP

10. Schicht: (niedrigempfindliche blauempfindliche Schicht)

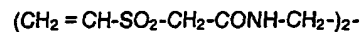
- 20 0,6 g AgNO₃, 4,9 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser von 0,45 µm, blausensibilisiert,
 0,85 g Gelatine
 0,7 g Gelbkuppler Y 1
 emulgiert mit 0,7 g TKP,
 25 0,5 g DIR-Kuppler DIR 3, emulgiert mit 0,5 g TKP

11. Schicht: (hochempfindliche blauempfindliche Schicht)

- 30 1,0 g AgNO₃, 9,0 Mol-% Iodid, mittlerer Korndurchmesser 0,9 µm, blausensibilisiert
 0,85 g Gelatine,
 0,3 g Gelbkuppler gemäß 10. Schicht emulgiert mit 0,3 g TKP

12. Schicht: (Schutz- und Härtungsschicht)

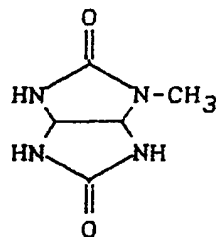
- 35 0,5 g AgNO₃ einer Mikrat-Ag(Br,I)-Emulsion, mittlerer Korndurchmesser 0,07 µm 0,5 Mol-% Iodid,
 1,2 g Gelatine
 0,4 g Härtungsmittel der Formel



40

- 1,0 g Formaldehydfänger der Formel

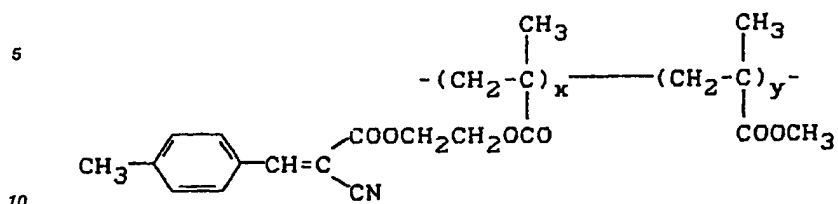
45



50

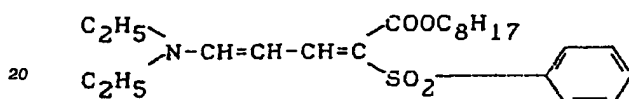
55

UV-1

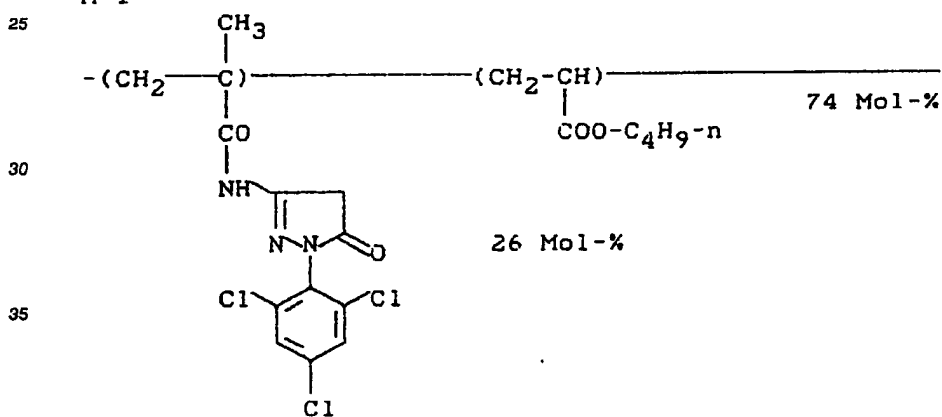


Gewichtsverhältnis: $x : y = 7 : 3$

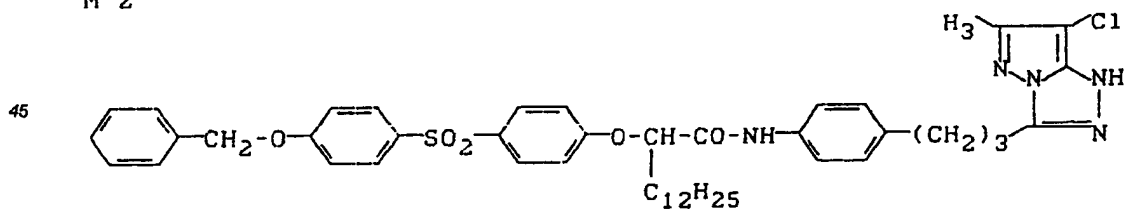
UV-2



M 1



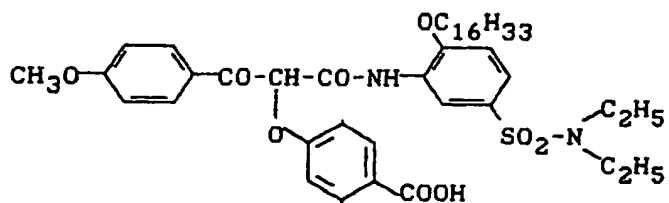
M 2



Y1

5

10

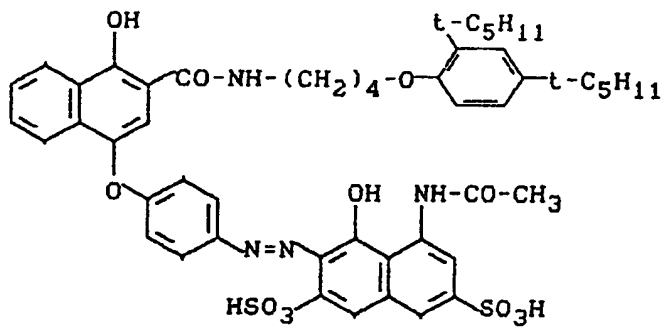


RM1

15

20

25

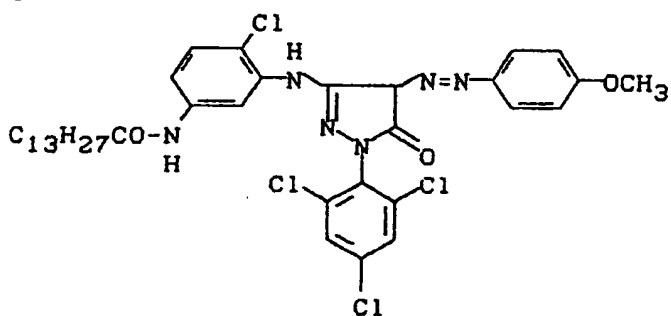


YM1

30

35

40

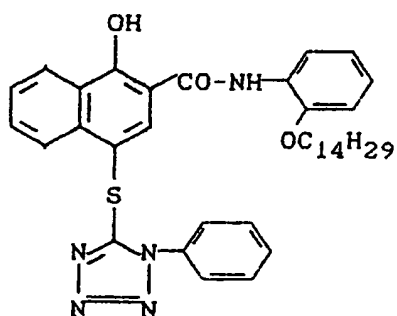


DIR 1

45

50

55



Man versetzt eine Lösung von 1,2 g Kaliumperoxydisulfat in 200 ml Wasser unter Rühren mit 10,0 g Polystyrolsulfonsäure (MG 4000) und 2,8 g 3,4-Ethylendioxy-thiophen und rührt anschließend noch 24 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wird die Dispersion mit 300 ml Wasser verdünnt (= Stammdispersion; Polythiophen/PSS-Gehalt: 2,6 Gew.-%).

- 5 Die in der Tabelle unter den Antistatiksichten angegebenen Leitfähigkeitswerte (gemessen als Oberflächenwiderstand (OFW) in Ohm pro Quadrat, angegeben als Ω/\square bei verschiedenen rel. Luftfeuchtigkeiten) verdeutlichen den Vorteil der erfindungsgemäßen neuen Antistatiksichten auf Polythiophenbasis:
1. Die OFW-Werte der polythiophenhaltigen Schichten sind im Vergleich zur reinen PSS-Schicht (= Vergleichstyp 1) um 2 Zehnerpotenzen niedriger;
 - 10 2. auch bei sehr geringen Luftfeuchten (10 %) ändert sich die Oberflächenleitfähigkeit der Polythiophenschichten im Gegensatz zum Vergleichstyp nicht, und
 3. ist die Leitfähigkeit der Polythiophenschichten permanent, d.h. sie bleibt nach der Entwicklung erhalten.

15 Beispiel 10

64,6 g einer Dispersion auf Basis von 47,5 Gew.-% Methacrylsäuremethylester, 47,5 Gew.-% Butadien und 5 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Natriumsalz, mittlerer Teilchendurchmesser 171 nm, in Wasser mit einem Feststoffgehalt von 31 Gew.-% werden mit 500 ml Wasser verdünnt. Nach 20 Zugabe von 5,4 g Kaliumperoxydisulfat, 2,0 g Polystyrolsulfonsäure und 8,0 g 3,4-Ethylendioxythiophen wird die Dispersion 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit wird Luft durch die Dispersion geleitet.

Die Zubereitung wird in einer Menge von 200 mg/m² (Trockensubstanz) auf eine Polyesterfolie gegossen. Nach dem Trocknen erhält man eine klare Beschichtung mit einer optischen Dichte von 0,01 im 25 ortho-Bereich (weißes Licht) und einem Oberflächenwiderstand von $6 \cdot 10^7 \Omega/\square$.

30

35

40

45

50

55

Tab 11 1

5	Antistatikschrift	Vergleichs- beispiel		
		1a	2a	3a
	Polystyrolsulfonsäure-Na-Salz (13 gew.-%ig in H ₂ O) [ml]	33	-	-
	Polythiophen/PSS [g]	-	3	3
10	Wasser [ml]	2	247	484
	Methanol [ml]	365	100	500
	Aceton [ml]	600	650	-
	Netzmittel (4 gew.-%ig in Wasser)	-	-	10
15	Polyethylen dispersion (5 gew.-%ig in H ₂ O) [ml]	-	-	3
	Naßauftrag [ml]	16	20	20
20	Deckschrift	1b	2b	-
	Cellulosediacetat (10 gew.-%ig in Aceton [ml])	20	20	
25	Methanol [ml]	530	330	
	Aceton [ml]	430	630	
	Wasser [ml]	19	17	
30	Polyethylen dispersion (5 gew.-%ig in H ₂ O [ml])	1	3	
	Naßauftrag [ml]	15	15	
35	OFW [Q/□] bei 50 % RF	2·10 ⁹	5·10 ⁷	3·10 ⁷
	bei 10 % RF	5·10 ¹⁰	6·10 ⁷	3·10 ⁷
	nach der Entwicklung	> 10 ¹²	9·10 ⁷	6·10 ⁷
40	bei 50 % RF			
	opt. Dichte (weiß)	0,06	0,07	0,07

45 Beispiel 11

a) Herstellung des Polythiophens:

In eine Lösung aus 50 g Polystyrolsulfonsäure, 6,0 g Kaliumperoxidisulfat und 14,0 g 3,4-Ethylendioxythiophen in 1000 ml Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren Luft eingeblasen. Die Zubereitung hat einen Feststoff-Gehalt von 5,7 Gew.-% (1 h 100 °C) und ist gebrauchsfertig.

b) Herstellung der Antistatikschrift:

Auf eine Polyethylen-terephthalat-Unterlage (PET), die mit einer Haftschrift aus einem Terpolymerlatex aus Vinylidenchlorid/Methacrylat/Itaconsäure und kolloidaler Kieselsäure mit einer Oberfläche von 100 m²/g versehen ist, bringt man eine Zusammensetzung aus 66 ml der obigen Polythiophenzubereitung und 2 ml einer 5 gew.-%igen Netzmittellösung in 932 ml Wasser auf.

Naßauftrag: 50 m²/l; Gißgeschwindigkeit: 5 m/min; Trockentemperatur: 120 °C/2 min.

Man erhält eine nahezu farblose Schicht mit folgenden Oberflächenleitfähigkeit n:

OFW [Ω/\square] bei 30 % RF vor fotografischer Verarbeitung: $0,7 \cdot 10^9$

nach fotografischer Verarbeitung: $4 \cdot 10^9$

Die Schicht ist also permanent antistatisch.

Beispiel 12

Die gemäß Beispiel 11 hergestellte Antistatikschiht wird zusätzlich mit einer Deckschicht aus 1 g/m² Polymethylmethacrylat (PMMA) überschichtet. Diese wird aus einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton/Methoxypropanol 80/20 vergossen. Die transparente Antistatikschiht hat folgende Oberflächenwiderstände [Ω/\square].

	30 % RF/21 °C	60 % RF/21 °C
vor fotografischer Entwicklung	$1,6 \cdot 10^{10}$	$0,15 \cdot 10^{10}$
nach fotografischer Entwicklung	$1 \cdot 10^{10}$	$0,03 \cdot 10^{10}$

Mißt man kapazitiv die Abklingzeit der elektrischen Aufladung [RC in msec] so erhält man folgende Werte:

	30 % RF/21 °C
vor fotografischer Entwicklung	0,53
nach fotografischer Entwicklung	1,1

Wie aus den Werten ersichtlich ist, zeigen die erfindungsgemäßen Antistatikschihten neben hoher Leitfähigkeit sehr gute Permanenz, wobei die Oberflächenleitfähigkeit nach Entwicklung noch zunimmt.

Beispiel 13

Besonders gute Oberflächenleitfähigkeiten erhält man mit einer Antistatikschiht der folgenden Zusammensetzung:

	Polythiophenzubereitung gem.		
	Beispiel 11 (5,7 gew.-%ig)	66	ml
5	Wasser	820	ml
	Isopropanol	100	ml
	Polyurethandispersion,		
10	40 gew.-%ig	1,5	ml
	Polyethylendispersion,		
	2,5 gew.-%ig	15	ml
15	Netzmittel, 10 gew.-%ig	1,5	ml
		<hr/>	
		1000	ml

20 Auftrag: 30 m²/l; Gießgeschwindigkeit: 8 m/min; Trockentemperatur 130 °C/1,25 min

	OFW [Ω/\square]:	30 % RF/21° C	60 % RF/21° C
25	<hr/>		
	vor fotografischer	$<0,1 \cdot 10^8$	$<0,1 \cdot 10^8$
	Entwicklung		
30	nach fotografischer	$3 \cdot 10^8$	
	Entwicklung		
	RC [sec]		
35	<hr/>		
	vor fotografischer	$<0,0064$	
	Entwicklung		
40	nach fotografischer	0,05	
	Entwicklung		

Überschichtet man diese Antistatiksicht mit einer Deckschicht aus PMMA gemäß Beispiel 12, so mißt
 45 man etwas geringere Oberflächenleitfähigkeiten (= höhere OFW-Werte), die für Verblitzungen entscheidende kurze Abklingzeit für elektrostatische Aufladungen bleibt unverändert kurz, vor allem auch noch nach der Entwicklung.

50

55

OFW [Ω/\square]:		30 % RF/21°C	60 % RF/21°C
5	vor fotografischer Entwicklung	$3 \cdot 10^9$	$0,04 \cdot 10^9$
	nach fotografischer Entwicklung	$0,3 \cdot 10^9$	
10			
RC [msec]			
15	vor fotografischer Entwicklung	<0,0064	
	nach fotografischer Entwicklung	<0,0064	
20			
Optische Dichte der Schichten: Ortho:			0,01
		(350-630 nm)	
25		UV:	0,01
		(370 nm)	

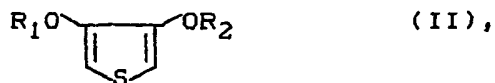
30 Patentansprüche

1. Dispersionen von Polythiophenen, die aus Struktureinheiten der Formel



40 aufgebaut sind, in der
 R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest bilden.
 in Gegenwart von Polyanionen.

- 45
2. Polythiophen-Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 zusammen einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest, einen Propylen-1,3-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bilden.
- 50
3. Polythiophen-Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Polyanionen von polymeren Carbonsäuren oder polymeren Sulfonsäuren ableiten.
4. Polythiophen-Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Polyanionen von Poly(meth)acrylsäuren oder Polystyrolsulfonsäuren ableiten.
- 55
5. Verfahren zur Herstellung der Polythiophen-Dispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 3,4-Dialkoxythiophene der Formel



5

in der

R_1 und R_2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmitteln und/oder Sauerstoff oder Luft
in Gegenwart der Polysäuren bei Temperaturen von 0 bis 100 °C oxydativ polymerisiert.

10

6. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man
Polythiophendispersionen gemäß Anspruch 1 einsetzt.

15

7. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoff-Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man
wäßrige Zubereitungen der Polythiophendispersionen einsetzt.

8. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von fotografischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß
man eine Schicht, enthaltend Polythiophendispersionen gemäß Anspruch 1 aufträgt.

20

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polythiophendispersionen in einer
Menge von 0,001 bis 0,3 g/m² einsetzt.

10. Fotografisches Material mit einer Antistatiksicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht wenigstens
ein Polythiophenpolysäure-Zubereitung gemäß Anspruch 1 aufweist.

25

30

35

40

45

50

55